



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **80100342.7**

 Int. Cl.³: **C 07 F 9/40**
A 01 N 57/20

 Anmeldetag: **23.01.80**

 Priorität: **31.01.79 DE 2903592**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.08.80 Patentblatt 80/17

 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT NL

 Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

 Erfinder: **Kühle, Engelbert, Dr.**
von Bodelschwingh Strasse 42
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

 Erfinder: **Hagemann, Hermann, Dr.**
Roggendorfstrasse 55
D-5000 Koeln 80(DE)

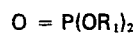
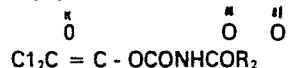
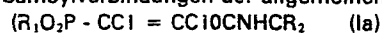
 Erfinder: **Behrenz, Wolfgang, Dr.**
Untergruendemich 14
D-5063 Overath(DE)

 Erfinder: **Hamann, Ingeborg, Dr.**
Belfortstrasse 9
D-5000 Koeln(DE)

 Erfinder: **Stendel, Wilhelm, Dr.**
In den Birken 55
D-5600 Wuppertal 1(DE)

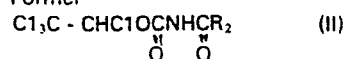
 **Phosphorylierte Carbamoylverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.**

 Die vorliegende Erfindung betrifft neue phosphorylierte Carbamoylverbindungen der allgemeinen Formeln



in welcher R¹ und R² die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen.

Verbindungen der Formeln (Ia) und (Ib) erhält man durch Umsetzung von Tetrachlorethoxycarbamoylverbindungen der Formel



mit einem Trialkylphosphit.

Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib sind Schädlingsbekämpfungsmittel.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

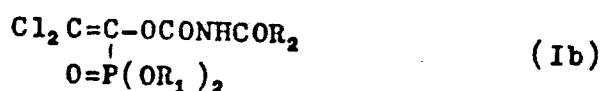
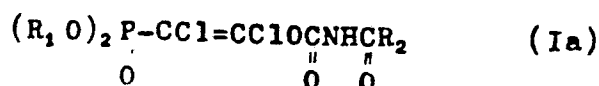
5090 Leverkusen, Bayerwerk
Ad-by -Kü
Typ Ia

Phosphorylierte Carbamoylverbindungen, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlings-
bekämpfungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue phosphorylierte Carbamoyl-Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, daß chlorhaltige organische Phosphorverbindungen eine insektizide Wirkung besitzen. So wird der [0,0-Dimethyl-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-phosphorsäureester] (Trichlorfon) seit vielen Jahren in der Landwirtschaft und auf dem Hygiene-
- 10 sektor praktisch eingesetzt. Bezüglich der Wirkungsgeschwindigkeit befriedigt dieses Produkt nicht immer.

Es wurde nun gefunden, daß die neuen phosphorylierten Carbamoylverbindungen der allgemeinen Formeln

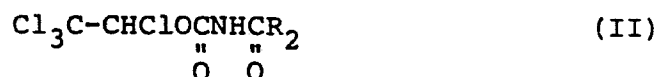


in welchen

R^1 einen niederen Alkylrest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -
Alkylrest, und

R^2 einen gegebenenfalls substituierten Alkoxi-, Cycloalk-
oxi-, Aralkoxi-, Aryloxi-, Alkylmercapto-, Cycloalkyl-
mercapto-, Aralkylmercapto-, Arylmercaptorest, den
Ammoniakrest, einen aliphatischen, cycloaliphatischen,
araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen
Aminrest oder einen Oximinorest bedeuten, hohe Wirk-
samkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere
eine starke insektizide Eigenschaft aufweisen.

Weiter wurde gefunden, daß man die Verbindungen der For-
meln (Ia) und (Ib) erhält, wenn man Tetrachlorethoxycarb-
amoylverbindungen der Formel



in welcher

R_2 die oben angegebene Bedeutung hat, mit einem Tri-
alkylphosphit der Formel



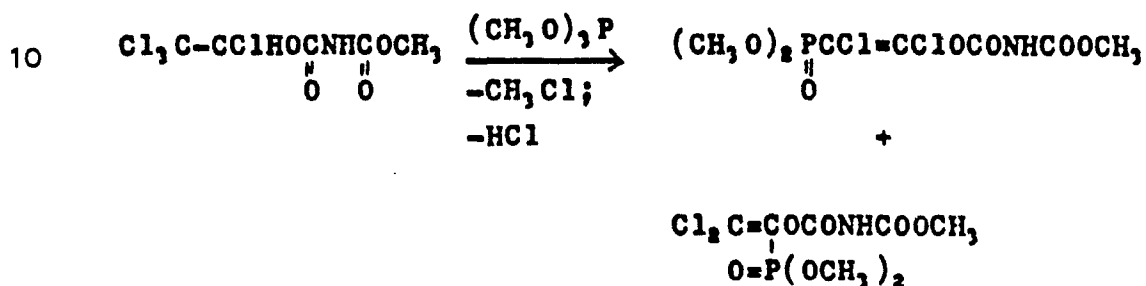
in welcher

R_1 die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Es ist überraschend, daß die erfindungsgemäßen Verbindun-

gen eine höhere und schneller eintretende Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere aber insektizide Aktivität besitzen als die zum Stand der Technik genannten Verbindungen. Die gefundenen neuen
 5 Verbindungen stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

Der Reaktionsverlauf läßt sich bei Verwendung von Tetrachlorethoxycarbonylcarbamidsäuremethylester und Trimethylphosphit durch folgendes Formelschema wiedergeben:



Die als Ausgangsmaterial zu verwendenden Tetrachlorethoxycarbonylverbindungen sind durch die Formel (II) definiert. In dieser Formel steht R₂ vorzugsweise für einen gesättigten oder ungesättigten Alkoxirest mit 1 - 6 C-
 15 Atomen, der gegebenenfalls durch Halogen, Alkoxi-, Alkylthio- oder Dialkylamino substituiert sein kann, einen gesättigten oder ungesättigten Cycloalkoxirest mit 5 - 7 C-Ringatomen, der gegebenenfalls durch Niederalkyl substituiert sein kann, einen Aralkoxirest mit 7 - 12 C-Atomen, der gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxi, Trihalogenmethyl substituiert sein kann, einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxi, Trihalogenmethyl substituierten Aryloxirest, einen gegebenen-

falls durch Alkoxy, Alkylmercapto oder Dialkylamino substituierten Alkylmercapto, Cycloalkylmercapto oder Aralkylmercapto, einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Alkyl oder Trihalogenmethyl substituierten Arylmercapto-
5 rest, Ammoniak, einen primären oder sekundären aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen Aminrest mit 1 - 10 C-Atomen, einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxi, Trihalogenmethyl, Trihalogenmethoxi, Trihalogenmethylmercapto substituierten Arylaminrest,
10 einen heterocyclischen Aminrest mit 1 - 3 Heteroatomen oder einen Oximinorest, der sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Oximen ableitet.

Die Verbindungen der Formel II können durch Addition entsprechender Hydroxy-, Mercapto, Amino oder Oximinoverbindungen an das bekannte Tetrachlorethoxycarbonyl-
15 isocyanat (Lit.: Zh. Org. Khim 12, 1963 (1976)) hergestellt werden.

Die zur Umsetzung ebenfalls benötigten Trialkylphosphite sind bekannt, wie z. B. Trimethyl-, Triethyl, Tripropyl-
20 und Triisopropylphosphit.

Als Verdünnungsmittel kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Toluol; Chlorkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorethan und Chlor-
25 benzol.

Man führt die Umsetzung durch Erhitzen der Ausgangskomponenten im Molverhältnis 1 : 1 in einem Verdünnungsmittel bei 50 - 120°, vorzugsweise zwischen 80 - 120° durch, wobei Alkylchlorid und Chlorwasserstoff abgespalten werden.
30 Nach beendeter Gasentwicklung ist die Reaktion vollständig.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt durch Abdestillieren des Lösungsmittels, wobei die restlichen flüchtigen Anteile ebenfalls entfernt werden.

- Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- 15 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- 20 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*,
- 25 *Schistocerca gregaria*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*.
Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus*
- 30 *spp.*, *Linognathus spp.*
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Le A 19 417

- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae,
5 Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis
fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus
arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus,
10 Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella
aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.
- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora
gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata,
15 Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella
maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea,
Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis
citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp. Earias
insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra
20 brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera
spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris
spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella,
Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana,
Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona mag-
25 nanima, Tortrix viridana.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,
Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa
decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp.,
30 Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria
spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus
spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,

- Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Aqriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,
- 5 Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
- 10 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
- 15 Dacus oleae, Tipula paludosa.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..
- Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
- 20 Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp.,
- 25 Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..
- Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp.,
- 30 Trichodorus spp..

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, 5 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, 10 z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder 15 schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, 25 Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter 30 Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff

und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde
und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel-
5 säure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe
für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-
organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
10 organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Mais-
kolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum-
zeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und
anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-
Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-
15 polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-
sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel
kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-
cellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
20 methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie
Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-
oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe,
25 wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und
Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1
und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen
30 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

5 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

10 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Beispiel A

LT₁₀₀-Test für Dipteren

Testtiere: Musca domestica resistant

Zahl der Testtiere: 25

5 Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

- 10 2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstoff-
- 15 lösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

- 20 Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für einen 100 tigen knock down-Effekt notwendig ist.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1-17, 23, 24.

Beispiel B

LT₁₀₀-Test für Dipteren

Testtiere: Aedes aegypti

Zahl der Testtiere: 25

5 Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

- 10 2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstoff-
- 15 lösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

- 20 Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für einen 100 %igen knock down-Effekt notwendig ist.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1-16, 23, 24.

Beispiel CLD₁₀₀-Test

Testtiere: Sitophilus granarius

Zahl der Testtiere: 25

5 Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

- 10 2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstoff-
- 15 lösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

- Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der
- 20 Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

- Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der
- Herstellungsbeispiele Überlegene Wirkung gegenüber dem Stand
- 25 der Technik: 1-17, 23, 24.

Beispiel D

Myzus-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1,2,4,5,6,7,9,14,15,17, 24.

Beispiel E

Test mit *Lucilia cuprina* res.-Larven

Emulgator: 35 Gewichtsteile Äthylenglykolmonomethyl-
äther
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykol-
äther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 5

Beispiel F

Test mit *Musca autumnalis*

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Äthylenglykolmonomethyl-
äther
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolylgkyol-
äther

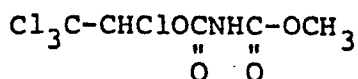
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittelgemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

10 adulte *Musca autumnalis* werden in Petrischalen gebracht, die Filterpapierscheiben entsprechender Größe enthalten, die einen Tag vor Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung durchtränkt wurden. Nach 3 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 2, 3, 4, 5 und 9.

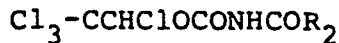
Beispiele

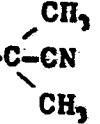
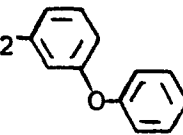
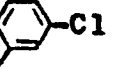
Herstellung der Ausgangsprodukte der Formel II



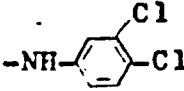
30 g Tetrachlorethoxycarbonylisocyanat werden in 100 ml Toluol gelöst und tropfenweise mit 5 g Methanol versetzt. Hierbei steigt die Temperatur bis 35° an. Man engt die Reaktionslösung i. V. ein und kristallisiert den Rückstand aus Waschbenzin um. F. 130 - 131°, Ausbeute 23 g = 68 % d. Th.

In analoger Weise erhält man:

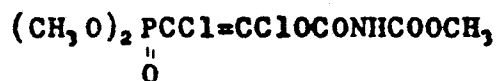


R ₂	Fp (n _D ²⁰)	R ₂	Fp (n _D ²⁰)
-OC ₂ H ₅	88 - 89°	-OCH ₂ CH ₂ OC ₃ H ₇ -i	90°
-OC ₂ H ₇ 1	93 - 96°		
-OCH ₂ CH=CH ₂	(1,5047)	-O- 	132-133°
-OCH ₂ C≡CH	133- 134°	-O-CH ₂ - 	120-121°
-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	(1,4991)		
-OCH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	98°	-OCH ₂ CH ₂ - 	112-115°
-O- 	120°	-OCH ₂ CH ₂ O- 	helles Öl
-OCH ₂ - 	116 - 117°	-OCH ₂ - 	(1.5700)
-O- 	147 - 149°		
-O- 	168°		

Le A 19 417

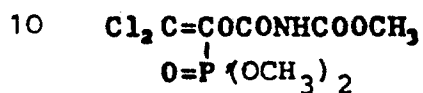
R_2	Fp (n_D^{20})
-S- 	156 - 157°
-NHC ₄ H ₉ t	130°
-NH- 	151 - 152°
5 -NH- 	181°
-NH- 	127 - 128°
-ON=C() 	136 - 137°

Beispiel 1:



+

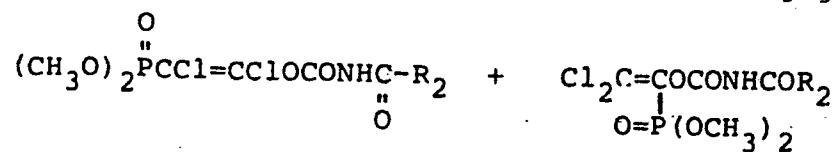
(1)



15 8 g N-(Tetrachlorethoxycarbonyl)carbamidsäuremethylester (1/30 Mol) werden in 70 ml Toluol gelöst und mit 5 g Trimethylphosphit versetzt. Man erhitzt die Reaktionslösung unter Rühren bis auf 100°. Bei dieser Temperatur spaltet sich Methylchlorid und Chlorwasserstoff ab. Man hält 1 Stde. lang auf dieser Temperatur und erhitzt kurze Zeit zum Rückfluß. Anschließend wird die Lösung i. V. eingeengt, wobei 9 g eines farblosen Oels zurückbleiben. n_D^{20} 1,4682. Ausbeute quantitativ.

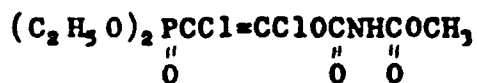
20 Ber.: C 26,1% H 3,1% N 4,3% Cl 22,0%
 Gef.: 25,3% 3,1% 3,9% 22,4%
Le A 19 417

In analoger Weise erhält man die Verbindungsgemische



R_2	n_{D}^{20}	R_2	n_{D}^{20}
$-\text{OC}_2\text{H}_5$	(2) 1,4694	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$	(18) 1.4665
$-\text{OC}_3\text{H}_7$	(3) 1,4611	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	(19) 1.4858
$-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	(4) 1,4807	$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}$	(20) 1.4845
$-\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$	(5) 1,4813	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	(21) 1.5148
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	(6) 1,4712	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	(22) 1.5214
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	(7) 1,4827	$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	(24) 1.5396
$-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	(8) 1,4831		
$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	(9) 1,5119		
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	(10)		
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{Cl}$	(11) 1,5240		
$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	(12) 1,5430		
$-\text{NHC}_3\text{H}_7$	(13) 1,4802		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	(14) 1,5225		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{Cl}$	(15) 1,5535		
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCF}_3$	(16) 1,4997		
$-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	(17) 1,4912		

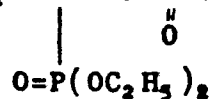
Beispiel 2:



+



(23)



30 g N-(Tetrachlorethoxycarbonyl)carbamidsäuremethylester
 5 werden unter Zusatz von 19 g Triethylphosphit in 120 ml
 Toluol 5 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Man engt i. V. ein
 und erhält als Rückstand 34 g = 93 % d. Th. eines hellgel-
 ben Oeles n_D^{20} : 1,4612.

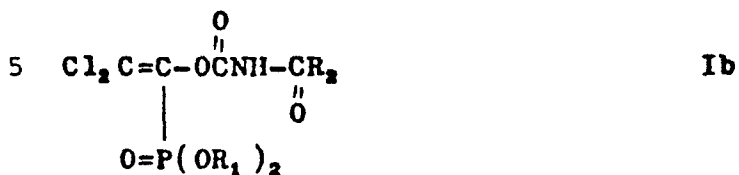
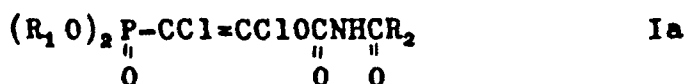
Nach NMR-Spektrum und DC besteht das Reaktionsprodukt aus
 10 den beiden angegebenen Isomeren.

Ber.: C 30,9% H 4,0% N 4,0% Cl 20,3%

Gef.: 30,9% 4,6% 4,0% 19,7%

Patentanspruch

1.) Phosphorylierte Carbamoylverbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib



in welchen

R_1 einen niederen Alkylrest und

R_2 einen gegebenenfalls substituierten Alkoxi-, Cycloalkoxi, Aralkoxi, Aryloxi, Alkylmercapto, Cycloalkylmercapto,

10 Aralkylmercapto, Arylmercaptorest, den Ammoniakrest, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen, heterocyclischen Aminrest oder einen Oximinrest bedeuten.

2.) Verfahren zur Herstellung von phosphorylierten Carb-
15 amoylverbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib, dadurch gekennzeichnet, daß man Tetrachlorethoxycarbamoylverbindungen der Formel



in welcher R_2 die oben angegebene Bedeutung hat, mit einem
20 Trialkylphosphit der Formel



in welcher R_1 die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

3. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen gemäß Anspruch 1.
4. Insektizide Mittel nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen gemäß Anspruch 1.
- 5 5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen insbesondere von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 auf die genannten Schädlinge bzw. deren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 6. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von Insekten.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, insbesondere von insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln mischt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0014381

Nummer der Anmeldung
EP 80 10 0342

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - B - 1 078 370 (NORDDEUTSCHE AFFINERIE)</u> * Das ganze Dokument * --	1,3	C 07 F 9/40 A 01 N 57/20
	<u>DE - B - 1 193 044 (BAYER)</u> * Das ganze Dokument * --	1,3	
	<u>FR - A - 1 357 950 (BAYER)</u> * Das ganze Dokument * --	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
	<u>DE - B - 1 212 967 (BAYER)</u> * Das ganze Dokument * --	1,3	C 07 F 9/40 9/38
	<u>US - A - 3 069 312 (G.K. KOHN)</u> * Das ganze Dokument * --	1,3	
	<u>DE - A - 2 038 011 (CIBA AG)</u> * Seiten 26-38 * ----	1,3	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument
6	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	04-03-1980	BESLIER	